

46-  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

---

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



09/93648

07.03.00

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

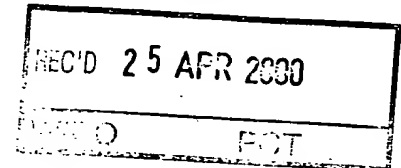
JP00/01370

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 3月 8日



出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第060817号

出 願 人  
Applicant(s):

株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター

4

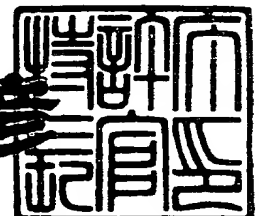
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2000-3023270

【書類名】 特許願

【整理番号】 SEN-105

【提出日】 平成11年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区土橋 3-15-2

    【氏名】 山口 猛央

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚新町 3-32-5-303

    【氏名】 中尾 真一

【特許出願人】

    【識別番号】 598155287

    【氏名又は名称】 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター

【代理人】

    【識別番号】 100102978

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 初志

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108774

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 橋本 一憲

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 041092

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特平 1 1 - 0 6 0 8 1 7

【包括委任状番号】 9816211

【プルーフの要否】 要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電解質膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜。

【請求項 2】 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されることを特徴とする請求項 1 記載の電解質膜。

【請求項 3】 前記ポリマーがグラフトポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電解質膜。

【請求項 4】 前記無機材料は、セラミック、ガラス、アルミナまたはステンレスのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の電解質膜。

【請求項 5】 前記ポリマーがポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の電解質膜。

【請求項 6】 電解質膜を製造する方法であって、有機溶媒および水に対膨潤性を有する多孔性基板にエネルギーを照射する工程と、当該基板にモノマーを接触させ、重合反応を生じさせる工程を含んでなる方法。

【請求項 7】 前記電解質膜を、カソード電極上またはカソード電極の触媒層上に形成したことを特徴とする請求項 1 乃至 5 記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般にイオン選択透過膜に関し、さらに詳細には固体高分子電解質燃料電池用電解質膜に関する。

【0 0 0 2】

【発明が解決しようとする課題】

地球的な環境保護の動きが活発化するにつれて、いわゆる温暖化ガスや $\text{NO}_x$ の排出防止が強く叫ばれている。これらのガスの総排出量を削減するために、自

自動車用の燃料電池システムの実用化が非常に有効と考えられている。

【 0 0 0 3 】

固体高分子型燃料電池 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、低温動作、高出力密度、発電反応で水しか生成されないという優れた特徴を持っている。

なかでもメタノール燃料の P E F C は、ガソリンと同様に液体燃料として供給が可能なため、電気自動車用動力として有望であると考えられている。

【 0 0 0 4 】

固体高分子型燃料電池は、改質器を用いてメタノールを水素主成分のガスに変換する改質型と、改質器を使わずにメタノールを直接使用する直接型 (DMFC, Direct Methanol Polymer Fuel Cell) の二つのタイプに区分される。直接型燃料電池は、改質器が不要なため軽量化が可能であり、また頻繁な起動・停止に耐える、負荷変動応答性も大幅に改善できる、触媒被毒も問題にならないなどの大きな利点があり、その実用化が期待されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、DMFCの実用化にはいくつかの問題点が指摘されている。例えば、DMFCは電解質として固体高分子電解質を用いるが、在来のPEFC用の電解質膜、例えばDu Pont社のNafion (商標) 膜、Dow Chemical社のDow膜等を使用した場合には、メタノールが膜を透過してしまうため触媒が消極し起電力が低下する、触媒活性を上げるために温度を上げると摂氏 1 3 0 度付近で膜が融解 (クリーピング) してしまう、という二つの大きな問題が発生する。これらの問題を同時に解決する電解質膜は現在存在しないが、この問題を解決すれば電気自動車への応用が一気に進む可能性がある。

【 0 0 0 6 】

よって、本発明の目的は、メタノールの透過 (クロスオーバー) をできるだけ抑制し、かつ高温 (摂氏約 1 3 0 度以上) 環境下での使用にも耐える新規な電解質膜を実現することにある。

さらに、本発明の目的は、上記電解質膜の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記電解質膜を用いた新規なメタノール直接型固体高分子燃料電池を実現することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明の発明者は、有機溶媒および水に対して実質的に膨潤しない耐熱性多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填することにより、上記問題を同時に解決する新規な燃料電池用電解質膜を作成できることを見いだした。

【0008】

これは、一般にポリマーは高温で軟化するが、熱分解する温度まではその性能を維持するという性質に着目し、耐熱性基材の細孔中にポリマーを化学結合させて埋め込めば、高温下でも基材の骨格が膜の構造を維持するという知見に基づくものである。

【0009】

さらに、多孔性基材の細孔にポリマーを充填する方法として、多孔性基材の細孔表面をプラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等のエネルギーにより活性化した後、その表面上にイオン交換基を持つモノマーを接触させ、または塗布し、基材表面上および細孔内部においてグラフト重合反応を生じさせ、細孔内部を実質的に重合ポリマーで充填する新規な方法を考案した。

【0010】

本発明の電解質膜は、有機溶媒及び水に対して実質的に膨潤しない耐熱性多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜である。

【0011】

本発明の電解質膜においては、プロトン伝導性は細孔中に埋め込んだ電解質により確保するとともに、高温化における形状維持、膨潤抑制および耐熱性は多孔性基材のマトリックスにより達成する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電解質膜は、耐熱性を有し、メタノール等の有機溶媒および水に対し



て実質的に膨潤しない多孔性材料を基材として用いる。そのような性質を持つ材料としては、無機材料ではガラス、アルミナ、セラミックス、ステンレス等があり、その他の材料ではテフロン（商標）、ポリイミド等がある。

#### 【0013】

本発明に使用可能な基材の空孔率は、好適には10%から95%である。また、平均孔径は、 $0.001\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。さらに、基材の厚さは $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは数 $\mu\text{m}$ のオーダーである。

#### 【0014】

本発明の電解質膜では、多孔性材料からなる基材の少なくとも細孔内表面にイオン交換基を持つモノマーからなるグラフト重合体が形成され、このグラフト重合体が実質的に細孔内を満たした構造を有している。これらのモノマーのグラフト重合は、以下に説明するプラズマグラフト重合法により行うことができる。本発明に使用可能なモノマーとしては、好適にはアクリルスルホン酸ナトリウム（SAS）、メタリルスルホン酸ナトリウム（SMS）、pスチレンスルホン酸ナトリウム（SSS）、アクリル酸（AA）である。しかしながら、本発明に使用可能なモノマーは、上記に限定されるものではなく、アリルアミン、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、メタリルスルホン酸、メタリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、アクリルアミドのスルホン酸またはホスホン酸誘導体、エチレンイミン、メタクリル酸など、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸などの強酸基、カルボキシル基などの弱酸基、1級、2級、3級、4級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステルなどの誘導体であってもよい。

#### 【0015】

電解質膜のプロトン伝導性は、使用するモノマーの種類に依存して変化する。よって、高いプロトン伝導性を持つ材料を用いることが望ましい。

#### 【0016】

本発明の電解質膜の製造に使用可能なプラズマグラフト重合法は、基材にプラズマを照射して、基材表面および細孔内表面に反応開始点を生成させた後に、好適にはモノマーを周知の液相重合の方法により接触させ、モノマーを基材表面お

よび細孔内部においてグラフト重合させる。

【0017】

つぎに、本発明に使用可能なプラズマグラフト重合法について図面を参照しながら詳しく説明する。プラズマグラフト重合法の詳細内容については、本発明の発明者らによる先行出願、特開平3-98632、特開平4-334531、特開平5-31343、特開平5-237352、特開平6-246141にも詳しく説明されている。

【0018】

図1は、本発明の電解質膜に使用可能な多孔性基材1を示した部分断面斜視図である。多孔性基材1には、基材を貫通する細孔2が数多く開いている。

【0019】

多孔性基材1に対し、圧力範囲が1 mPaから120 kPaとなるアルゴン、窒素、空気等のガスの存在下で、通常周波数10～50 MHz、出力1～1000 Wで、1～1000秒程度のプラズマ処理を行う。このときプラズマに曝された基材1の表面（細孔内表面も含む）には、反応開始点（図示せず）が発生する。

【0020】

次に、イオン交換基を有するモノマーを水に溶解させ、モノマーの均一溶液を調製する。モノマーの水溶液の濃度は、0.1から80重量パーセントにすることが望ましい。

【0021】

プラズマ処理後の基材1を上記モノマーの水溶液に接触させる。より具体的には、上記の水溶液に、反応開始点が発生している多孔性基材1を浸漬する。なお、この工程は摂氏20度から100度の温度で、窒素ガス等の不活性ガスでバブリングしながら行うのがよい。浸漬する時間は1分から一日程度である。

【0022】

さらに次に、所定の時間経過した多孔性基材1を水溶液から引き上げ、トルエンまたはキシレン等の有機溶剤で洗浄し、乾燥させる。これは重合の過程で副次的に生成されたホモポリマーなどを、有機溶剤で完全に洗い流し、基材細孔表面および内部のみにグラフト重合体を残すようにするためである。

【0023】

図2は、基材1にモノマーがグラフト重合した状態を概念的に示した斜視図である。グラフト重合した重合体（ポリマー）3が基材の表面だけではなく、細孔2を実質的に充填するように形成されていることがわかる。

【0024】

以上に記載したプラズマグラフト重合法により、多孔質基材1の細孔2をグラフト重合体で実質的に充填した電解質膜を作成できる。本発明によるグラフト重合体は、基材の表面に化学的に結合しているため、その膜構造は基材1によって支持され、細孔2内の重合体が簡単に離脱することはない、また、重合体が熱分解しないかぎり、高温下でも安定である。

【0025】

【実施例】

本発明を実施例に基づきさらに詳しく説明する。

実施例1

基材として多孔性PTFE膜（商標テフロン、日東電工製、平膜、厚さ70 $\mu$ m、孔径50nm）を用いた。当該基材を洗浄し、以下の条件でプラズマ照射を行った。

【0026】

【表1】

高周波出力： 30W

プラズマ照射時間： 60秒間

雰囲気：アルゴンガス

圧力： 10Pa

【0027】

プラズマ照射後の基材を、凍結脱気したモノマー溶液に浸漬し、グラフト重合を行った。グラフト重合条件を以下に示す。

【0028】

【表2】

モノマー：アクリル酸（AA）

モノマー濃度：10（重量パーセント）

溶媒： 水

温度： 約60度（摂氏）

時間： 10～24時間

【0029】

多孔性基材を溶液から引き上げ、トルエン中で洗浄した後、乾燥させた。乾燥後に膜の質量を測定し、重合前の質量と比較してグラフト重合量を計算した。グラフト重合量は $1.7 \text{ mg/cm}^2$ であった。ちなみに、重合後の膜厚は約90  $\mu\text{m}$ である。

【0030】

こうして得られた膜をFT-IR（Mapping法）測定したところ、カルボン酸基の $1740 \text{ cm}^{-1}$ のピークが膜の内部でも存在することが確認され、膜の内部にもポリマーが充填されていることが判明した。

【0031】

図3は、本実施例（重合量 $1.7 \text{ mg/cm}^2$ のAA膜）の電解質膜（細孔フィリング膜）のメタノール阻止性能を浸透気化法（摂氏25度）および蒸気通過法（摂氏80度から180度）の二つの測定方法を用いて測定した結果を示すグラフである。比較のためNafion（商標）膜についても同様の方法で測定を行った。供給液または蒸気濃度は摂氏25度における水／メタノール＝10／90重量パーセントまたはその平衡蒸気で行った。グラフの横軸は温度（摂氏）を、縦軸は透過流速を示している。

【0032】

図示されているように、摂氏25度における浸透気化法において、細孔フィリング膜のメタノールフラックスは $0.042 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ と非常に低い値を示しており、同じ温度におけるNafion膜に比べ優れたメタノール透過阻止性能を有していることがわかる。

【0033】

また、蒸気通過実験では、細孔フィリング膜は摂氏130度以上の温度域においてもメタノールの透過流速が増加することはなく、約180度まで高いメタノ

ール阻止性能を維持していることがわかる。一方、在来の電解質膜Nafion（商標）では、摂氏約130度からクリープし始め、実験終了後は形状をとどめなかった。

#### 【0034】

##### 【発明の効果】

本発明の電解質膜は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない耐熱性多孔性基材の細孔中に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填することにより、メタノールの透過（クロスオーバー）をできるだけ抑制し、かつ高温（摂氏200度程度）環境下での使用にも耐えるという、優れた特徴を有する。

#### 【0035】

以上、特定の実施の形態に基づき本発明を説明してきたが、本発明は上記形態に限定されるものではなく、その他の形態においても実現することができる。

#### 【0036】

例えば、モノマーの重合は、プラズマグラフト重合法には限定されず、基材を紫外線、電子線、ガンマ線等で励起して反応開始点を生成させてからモノマーを接触させることにより行うことも可能である。また、シランカップラー等の化学的方法や、細孔中で重合反応を行わせ重合体を基材と結合させる一般的な重合法を使用することも可能である。

#### 【0037】

また、プラズマグラフト重合についても、液相法ではなく、周知の気相重合法で行うことも可能である。

#### 【0038】

さらに、上記実施形態および実施例においては、単一種類のモノマーを用いて基材に重合させたが、複数種類のモノマーを用いて共重合させてもよい。

#### 【0039】

以上の説明より、DMFC用電解質膜に要求されるメタノールの低透過性、摂氏130度以上の耐熱性、良好なプロトン伝導性を併せ持つ電解質膜が提供されたことが理解されよう。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】多孔性基材にモノマーをプラズマグラフト重合させる工程を示す部分断面図である。

【図 2】多孔性基材にモノマーをプラズマグラフト重合させる工程を示す部分断面図である。

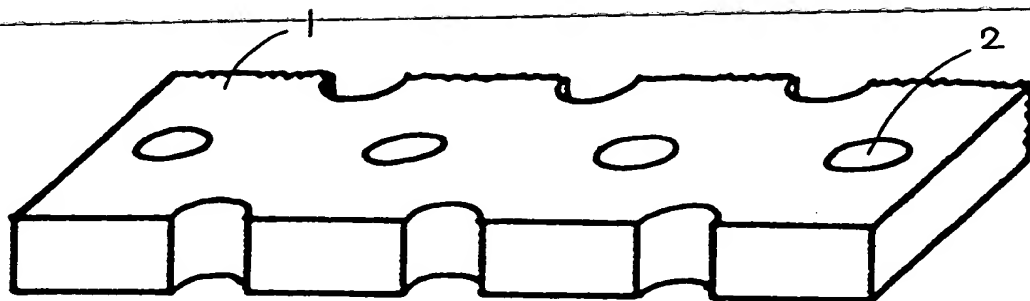
【図 3】実施例の電解質膜（細孔フィリング膜）のメタノール阻止性能を浸透気化法および蒸気通過法の二つの測定方法を用いて測定した結果を示すグラフである。

【符号の説明】

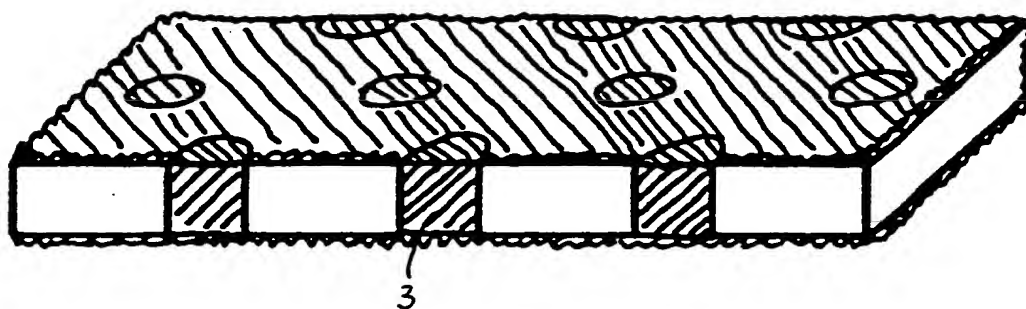
- 1 多孔性基材
- 2 細孔
- 3 グラフト重合体

【書類名】 図面

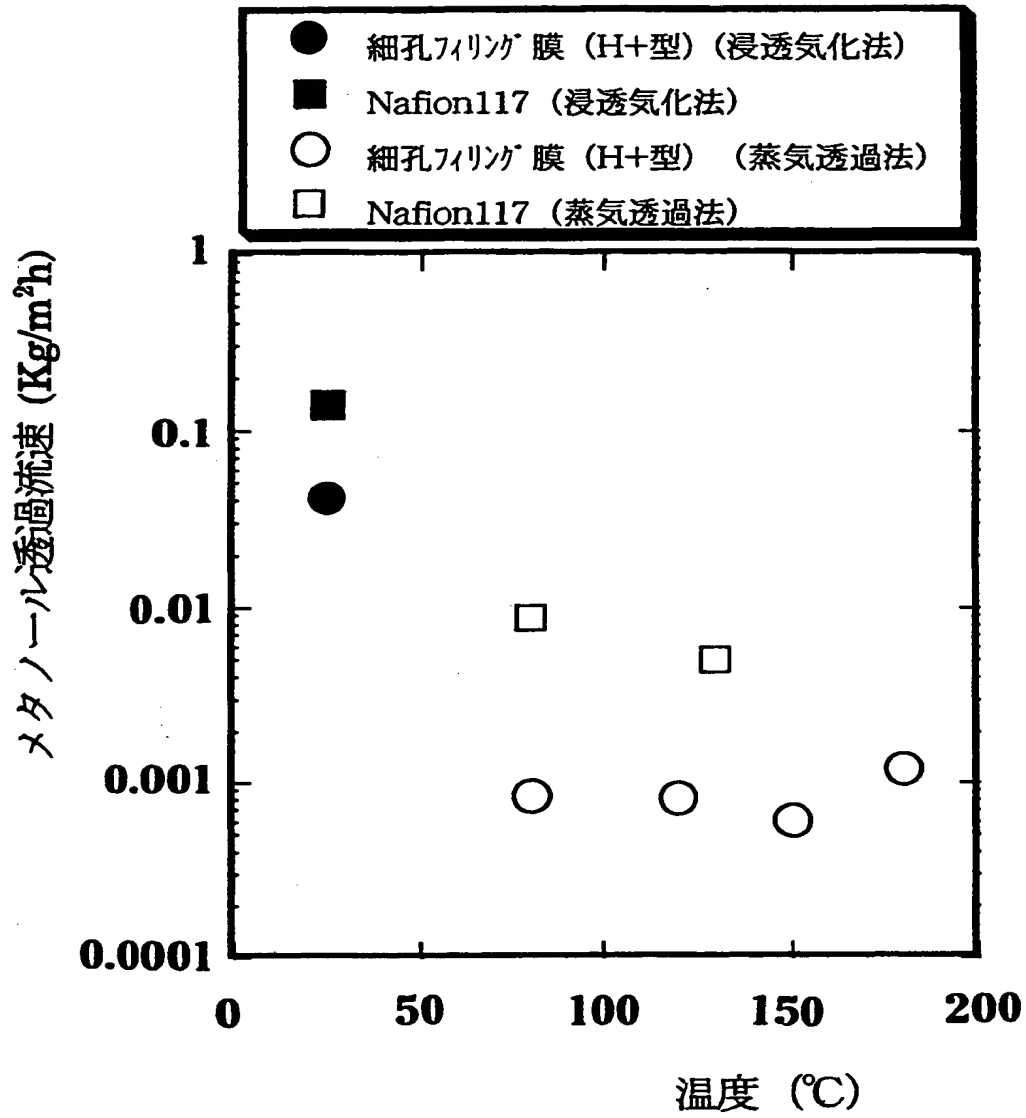
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタノールの透過（クロスオーバー）をできるだけ抑制し、かつ高温（摂氏約 130 度以上）環境下での使用にも耐える燃料電池用電解質膜を提供する。

【解決手段】 有機溶媒および水に対して実質的に膨潤しない耐熱性多孔性基材 1 の細孔 2 に、プロトン伝導性を有するポリマー 3 を充填された燃料電池用電解質膜である。この電解質膜は、多孔性基材 1 の細孔表面をプラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等のエネルギーにより活性化した後、その表面上にイオン交換基を持つモノマーを接触させ、または塗布し、基材表面上および細孔内部においてグラフト重合反応を生じさせ、細孔内部を実質的に重合ポリマーで充填することにより製造できる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598155287]

1. 変更年月日 1998年10月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区神田駿河台3丁目3番地4  
氏 名 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター
2. 変更年月日 1999年 7月28日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸ノ内ビルディング6階  
氏 名 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター
3. 変更年月日 1999年12月 1日  
[変更理由] 識別番号の統合による抹消  
[統合先識別番号] 899000024  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸ノ内ビルディング6階  
氏 名 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター

出 願 人 履 歴 情 報

---

識別番号 [899000024]

1. 変更年月日 1999年12月 1日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
[統合元識別番号] 598155287  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング6  
階  
氏 名 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**